

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-109131

(43)Date of publication of application : 25.04.1995

(51)Int.Cl. C03B 19/02
B28B 11/00
C03C 17/30

(21)Application number : 05-277432

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 08.10.1993

(72)Inventor : OSAKABE MOTONOBU
TANJI HIROAKI

(54) PRODUCTION OF GLASS PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide production of a glass product capable of prolonging a life of mold and finely molding by using a conventional mold in production of a glass product by press molding glass.

CONSTITUTION: A glass product is produced by press molding the glass softened by heating. This production method is characterized by using the glass obtained by replacing part or the whole of hydrogen atom of silanol(SiOH) group existing on the surface of glass with an inactive group. For example, the glass to be molded is reacted with a trialkylchlorosilane or a silane coupling agent to inactivate the surface of the glass.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3613475

[Date of registration] 05.11.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-109131

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 19/02		A		
B 2 8 B 11/00				
C 0 3 C 17/30		Z		

B 2 8 B 11/ 00

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-277432

(22)出願日 平成5年(1993)10月8日

(71)出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72)発明者 越阪部 基延

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72)発明者 丹治 宏彰

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74)代理人 弁理士 塩澤 寿夫

(54)【発明の名称】 ガラス製品の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ガラスをプレス成形してガラス製品を製造するに当たり、従来の成形型を用いて、型の寿命を延長することができ、かつ微細成形も可能な、ガラス製品の製造方法の提供。

【構成】 加熱軟化した被成形ガラスを成形型により加圧成形してガラス製品を製造する方法であって、前記被成形ガラスとして、ガラス表面に存在する1部又は全部のシラノール (S i O H) 基の水素原子を不活性基で置換したガラスを用いることを特徴とするガラス製品の製造方法。例えば、被成形ガラスは、トリアルキルクロルシランやシランカップリング剤と反応させることにより、表面を不活性化される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱軟化した被成形ガラスを成型型により加圧成形してガラス製品を製造する方法であって、前記被成形ガラスとして、ガラス表面に存在する一部又は全部のシラノール（ SiOH ）基の水素原子を不活性基で置換したガラスを用いることを特徴とするガラス製品の製造方法。

【請求項2】 被成形ガラスをトリアルキルクロルシランと反応させてガラス表面のシラノール基をシラノレート基に変換し、次いで得られたガラスを加熱軟化し、成型型により加圧成形することを特徴とするガラス製品の製造方法。

【請求項3】 トリアルキルクロルシランがトリメチルクロルシラン又はトリエチルクロルシランである請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 被成形ガラスをシランカップリング剤で処理してガラス表面のシラノール基を不活性化し、次いで得られたガラスを加熱軟化し、成型型により加圧成形することを特徴とするガラス製品の製造方法。

【請求項5】 シランカップリング剤がビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトメキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 N - β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、及び γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、からなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物である請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 ガラス製品がレンズである請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項7】 ガラス製品が磁気記録媒体の基板である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学測定機、映像機器、音響機器、事務機器などの光学機器に用いられるガラスレンズ、あるいはディスクリット・トラック方式の磁気記録体のガラス基板などの精密加工を要するガラス

製品のプレス成形により製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】非球面レンズは単一で収差をなくせることから、コンパクトかつ高性能のレンズ系を構成できるという特徴を持ち、光学機器の小型化、高性能化にとって、不可欠の部品となっている。非球面レンズの製法は、以前は研削研磨法に限られていた。しかし、研削研磨法では加工性、量産性に限界があり、コスト高になるため、限られた範囲でしか実用に供されていなかった。その後、プレス形成法が開発されて、非球面レンズを安価かつ大量に製造することが可能になり、その応用範囲が急速に拡大している。

【0003】コンピュータの外部記憶装置であるハードディスク装置では、パーソナルコンピュータを始めとして、取り扱うデータ容量が急速に増大しており、記憶密度のいっそうの向上が強く望まれている。しかしこれまでの磁気記録再生方式では、その記録密度がほぼ限界近くにまで達しているため、種々の新しい磁気記録方式が検討、提案されている。その中で最近注目されている方式として、ディスクリット・トラック方式がある。これはたとえば日経エレクトロニクス誌、第586号（1993.7.19発行）、169～182頁の「ハード・ディスク装置の容量を光ディスク並に上げる技術を開発」と題する論文において詳しく説明されている。簡単には、従来型の平面基板ではヘッド・キャップの側面から生じる洩れ磁界によりトラック・トラック間の領域に余計な記録がされるためトラックピッチに限界があった。それをディスクリット・トラック方式では、ハードディスクの記録トラックの間に溝を設けることによって洩れ磁界の影響を防ぎ、トラックピッチを高めて記録密度を増大させている。この方式では、1～数 μm 前後の繰返しで規則正しく溝が彫り込まれた磁気記録媒体を用いるので、溝付きの磁気記録媒体の基板が必要である。このような溝付き基板の作製方法としては種々考えられる。例えば、所定の形状に精密加工され耐久性に優れた成型型（雄型）によりガラス平板をプレスすることが実現できれば、工業生産性に優れた溝付き磁気記録媒体基板の製造方法となることが期待される。

【0004】このようにプレス形成法は、ガラス製品の成形加工にとって今後も重要な技術として引続き利用されて行くものと思われる。現在プレス形成法が工業的規模で利用されているのはガラスレンズである。プレス形成法によるガラスレンズの成形加工は、予め所定の形状、すなわち製品であるレンズの形状の雌型に精密加工された成形モールドにより、適当な粘度を示す温度に加熱されたガラスプリフォームを加圧成形し、成形モールドの成形面を転写させることにより行われる。ガラスレンズには成形面の状態が転写されるので、成形モールドの材質はガラスの成形温度で熱的に安定で、しかもその温度でも十分な剛性を有して成形圧によっても変形しな

いものでなければならない。また、成形面は、光学的な面精度にまで加工できるものでなければならない。さらに、成形面は、繰り返しの加圧成形によってもその表面状態が変化しないものでなければならない。このような要求を満足するには、耐熱性に優れ、緻密な構造を有し、そして成形雰囲気ガスやガラスとの反応性が低い材料により成型型を構成する必要がある。そのような材料として、高融点金属とその合金や高温耐熱性各種セラミックスからなる硬質体あるいは基材上に形成した硬質膜が、種々提案されてきた。たとえば特開平3-12331号公報では酸化クロムと酸化ジルコニウムを主成分とするセラミック焼結体からなる成型型が開示されている。また、特開平2-199036号公報では、SiC基材の表面にイオンプレーティング法でi-カーボン膜を形成した成型型が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記の成型型は、ガラスレンズ成形において成形温度が600℃未満の条件では優れた耐久性を示し、数千回以上の繰り返し成形後も、その表面状態がほとんど変化しないという実績を示している。しかし成形温度が600℃を越えるようなバリウム含有の高屈折率、低分散の光学ガラスの成形においては、これら既存の成型型材料では型表面の劣化が急速に進み、型の表面荒れやガラスと型の付着、などの問題が発生するという問題がある。

【0006】また、これら既存の型材料は、ディスクリット・トラック方式の磁気記録媒体の基板の製造用としては、加工精度と寿命の面で十分とは言えないものであった。この方式に用いる溝付き基板には、幅1〜数μm、深さ0.1μmオーダーの加工を施すことが必要である。従って、その反転イメージを有するべき成型型にも、同等の加工精度が要求される。しかしこれまで用いられてきた各種セラミックス製の成型型はいずれも焼結体で、1〜10μm程度の大きさの脆性の強い粒子からなる多結晶体である。そのため、その表面にミクロン〜サブミクロンオーダーの加工をすると、どうしても部分的な粒子の脱落が起きたり、個々の粒子の結晶方位のばらつきを反映し加工面の細かい凸凹やうねり等が発生してしまう。その結果、上記焼結体を磁気記録媒体の基板とするとノイズや記録密度の低下の原因を作ってしまう。磁気記録媒体では少なくとも2.5〜1.8インチ程度の直径を有する基板全体にわたって欠陥の無いことが要求される。しかし、従来型のセラミックス成型型では、到底この要求に答えることはできなかった。また前記特開平2-199036号公報のように、多結晶体を基板として各種コーティングを施した成型型でも、成型型基板の多結晶体を溝付き型に加工する際に同じ問題が発生する。さらにまた各種金属系の成型型では、繰り返しのプレス成形によって、型の溝部の変形や磨耗が著しく、このような特性も工業的生産には不向きである。

【0007】このような問題に対応するためには、高融点ガラスのような機械的性質に異方性が無くしかも粒界を有しない構造の材料か、あるいは各種金属材料のように多結晶体で粒界はあっても、塑性を有するために微細加工をしても粒子の脱落が起きにくい材料を用いることが考えられる。そして、これらの材料を溝付きの成型型に加工し、その表面にこれまで成型型として提案されている各種材料を薄膜としてコーティングしたものを成型型とすることが考えられる。しかし、このような方法で型を作製したとしても、形成型の表面を構成する材料の劣化の問題があり、数万回もの繰り返し成形には耐えられない。特にミクロン〜サブミクロンの溝を有する成型型では、溝のコーナ一部を中心に型表面の損傷磨耗が激しく、レンズのように滑らかな表面を有する物品のプレス成形の場合よりも、型の劣化が急速に進む傾向がある。このため、型寿命がネックとなって製造コストが低減できないという問題が発生する。また貴金属の合金で成型面を構成した成型型は、硬度、降伏応力とも低いため、長寿命の型としては不十分である。

【0008】そこで本発明の目的は、ガラスをプレス成形してガラス製品を製造するに当たり、従来の成型型を用いて、型の寿命を延長することができ、かつ微細成形も可能である、ガラス製品の製造方法を提供することにある。特に本発明の目的は、成形温度が600℃を越えるようなバリウム含有の高屈折率、低分散の光学ガラスの成形や磁気記録媒体の基板の微細成形に適した、ガラス製品の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、加熱軟化した被成形ガラスを成型型により加圧成形してガラス製品を製造する方法であって、前記被成形ガラスとして、ガラス表面に存在する一部又は全部のシラノール基の水素原子を不活性基で置換したガラスを用いることを特徴とするガラス製品の製造方法に関する。

【0010】本願発明者らはガラスのプレス成型型の損傷機構について検討し、成形時におけるガラス表面と成型型の間の接着が、型の損傷に深く関係していることを見いだした。まずプレス成形の過程を整理すると、成形時には型表面に沿ってガラスが流動して型表面で規定される形状に変形する。この後、型とガラスは冷却され、両者の熱膨張率の差によって発生する応力によってガラスが型から離れる（いわゆる離型工程）。すなわち成形から離型までの間、ガラスと成型型とは何等かの機構によって付着している。そして離型の際に、ガラスと成型型の分離が必ずしも両者の界面でのみ起きるのではなく、ミクロにみれば、局所的なガラスや型表面の破損が起き、この過程が繰り返されることによって、徐々に型表面の劣化が進んでいるのではないかと推察される。

【0011】通常の大さの成型型とガラスの組み合わせでは、付着したままの状態を室温まで維持することがで

きないので、付着界面の様子を詳しく解析することができない。しかし、本発明者らは1~10 μ m程度の大きさにした型材料とガラスの粉末を混合し、これをプレス成形温度で熱処理した試料を電子顕微鏡で解析することにより、両者の付着界面の状態を詳しく観察することにより、両者が付着している状態は種々あるが、ほぼつぎのように大別されることがわかった。すなわち、①型とガラス界面に反応層が形成されこの反応層によって付着する場合、②ガラスの成分の中で修飾成分が選択的に界面に移動し、これが接着層を形成する場合、③そしてガラスと型の間でシャープな界面が形成され反応層が認められないが、両者が結合している場合、である。この内、最初の2つの場合は、ガラスと成型型の間で物質移動を伴った結合層の形成が起きている。従って、型として繰り返し使用すると徐々に型表面の反応劣化が進むので好ましくない。

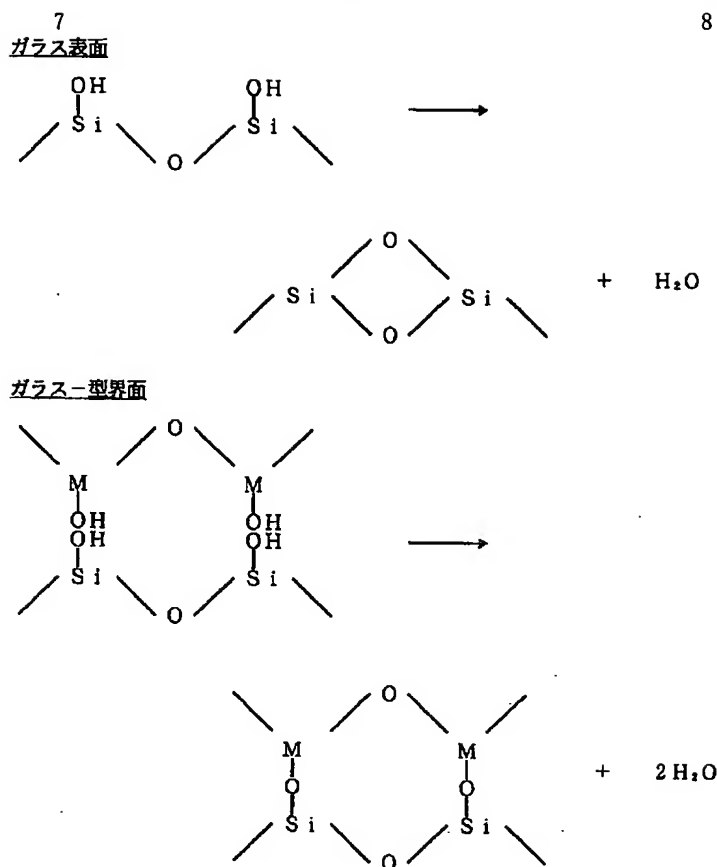
【0012】一方、第3の場合には、ガラスと型を高温で接触させても界面に反応層は形成されず、しかも接触時間をのばしても反応層が現れその厚みが時間と共に増大するという現象は全く観察されず、ガラスと型材料の間で物質移動が起きている様子が全く認められない。即ち、第3の場合には、ガラスと型材料は反応しない組み合わせであるにも関わらず、何等かの原因で界面近傍のごく限られた領域、おそらく1~2原子層の領域、で両者の間に化学結合が形成されていると考えられる。従って、この場合には型の劣化は、ガラスと成型型のシャープな界面における、おそらく界面の1~2原子層のみが関与した結合の形成によりガラスと型が付着し、成形後の冷却過程で発生する熱応力によって型表面が局所破壊もしくは疲労する、あるいはガラスが破壊して微少なガラス片が型表面に付着残留する、ことを引金として徐々に進行していくものと思われる。特に溝付きの物品を成形する際には、溝のコーナー部において応力集中が起

やすく、急速な型の劣化につながって行くものと思われる。

【0013】第3の場合のようなガラスと型材料の付着には、ガラス表面に必ず存在し、また貴金属を除く各種金属そしてセラミックスからなる成型型の表面において存在する可能性が非常に高い水酸基が、深く関わっていると本発明者らは考えた。 SiO_2 や B_2O_3 を主成分とするシリケート系あるいはボロシリケート系ガラスの表面には水酸基が存在する。特に、 Si に OH 基が結合したシラノール基は、100℃以上で脱水し始めるが、表面からほぼ完全に脱離するには600℃以上の高温に加熱することが必要である。一方、成型型表面は非酸化物セラミックスや貴金属以外の金属の場合でもその表面数原子層は通常酸化されており、表面の性状は酸化物にきわめて近いと推察される。即ち、成型型の表面は、ほとんどの場合は、酸化物として振舞うと考えられる。しかし、酸化物は、しばしば雰囲気中の水分との反応により部分的に酸素の部分が水酸基に置換されていると考えられる。これらのことから、プレス成形においては、ガラスも成型型もその表面に相当量の水酸基が存在すると考えられる。このような両者を接触させて高温に加熱すると、水酸基間での脱水縮合反応が起き、水酸基が結合していた金属原子との間に、金属-酸素-金属型の結合が生成する。この脱水縮合反応がガラス中のシラノール基間のみで起きるとすれば、ガラス表面に Si-O-Si 型の結合が生成するだけであって問題はない。しかし、例えば、ガラス中のシラノール基と型表面の水酸基間で脱水縮合反応が起きた場合には、 Si-O-M （ただし M は型を構成する材料の金属原子）型の結合が生成し、この結合を介してガラスと型とが付着することになる。この様子を模式的に以下に示す。

【0014】

【化1】



【0015】このような反応によってガラスと型表面との付着が起きているのだとすると、ガラスおよび型の少なくとも一方の表面を水酸基が存在しない状態にできれば、ガラスと型の付着を抑止することができると考えられる。そして、本発明者らは、ガラス表面の水酸基を型表面の水酸基と反応できない状態に不活性化すること

で、型の劣化も抑えられることを見出して本発明に至った。尚、成形型の成形表面の水酸基を不活性化することも可能ではある。成形型は繰り返し加熱冷却を受けるので、単独ではその表面の水酸基は数回程度の成形繰り返しでほぼ完全に除去される。しかし、実際の成形では成形原料となるガラスとして成形毎に新しいものが供給されるので、100℃程度で始まるといわれているガラス表面からの脱水により、結局成形の度に型表面が水酸化される可能性がある。従って、ガラス表面の水酸基を不活性化の方がより効果的である。よって、本発明では、被成形ガラスの表面のシラノール基を不活性化す

【0016】前述のように、加熱軟化した被成形ガラスを成形型により加圧成形してガラス製品を製造する方法自体は、公知である。本発明において、被成形ガラスは、ガラス製品の形状に近似したガラスプレフォームであっても、ガラスゴブ等のガラスプレフォーム以外のものでも良い。また、ガラスプレフォームは、ガラス製品がレンズの場合には、球形、ラクビーボール状、円板等

であることができる。また、ガラス製品が磁気記録媒体の基板である場合には、ガラスプレフォームは、板状、円板状等であることができる。また、成形対象であるガラスの種類は、表面にシラノール基を有するガラスであれば、特に制限はない。例えば、シリケートガラス、ボロシリケートガラス、アルミノシリケート、ケイリン酸ガラス等を挙げることができる。

【0017】本発明では、被成形ガラスとして、ガラス表面に存在する一部又は全部のシラノール基の水素原子を不活性分子で置換したガラス（以下、不活性化ガラスということがある）を加熱軟化して成形型により加圧成形してガラス製品を得る。被成形ガラスの表面のシラノール基の水素原子を不活性基と置換する方法としては、シラノール基を不活性基を含む他の物質と反応させ、シラノール基の水素を不活性基で置換する方法がある。シラノール基は、一般に、アルカリとの反応による塩の生成、ハロゲン化、エステル化などの反応により、その水素を種々のイオンや官能基で置換することが可能である。

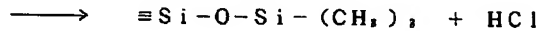
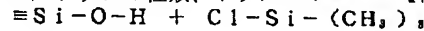
【0018】そこで本発明の一態様として、被成形ガラスをトリアルキルクロロシランと反応させてガラス表面のシラノール基をシラノレート基に変換し、次いで得られたガラスを加熱軟化し、成形型により加圧成形することを特徴とするガラス製品の製造方法を挙げることができる。

30

40

50

【0019】トリアルキルクロルシランとしては、例えばトリメチルクロルシラン及びトリエチルクロルシランを挙げることができる。トリメチルクロルシラン及びトリエチルクロルシランは、ガラスとの反応性及び置換後の安定性の観点から好ましい。トリアルキルクロルシランは、通常、気体又は液体である。そして、被成形ガラスの表面を気体又は液体のトリアルキルクロルシランで処理する。尚、トリアルキルクロルシランは適当な希釈剤で希釈したものを用いることもできる。気体の場合、希釈剤は、アルゴン、窒素、水素等を例示できる。また、液体の場合、希釈剤は、各種アルコール等の有機溶媒を用いることができる。処理のための条件は、ガラスの種類やトリアルキルクロルシランの種類、トリアルキ



【0021】またガラス表面の不活性化の別の方法として、シランカップリング剤を用いる方法がある。即ち、本発明の一態様として、被成形ガラスをシランカップリング剤で処理してガラス表面のシラノール基を不活性化

し、次いで得られたガラスを加熱軟化し、成型型により加圧成形することを特徴とするガラス製品の製造方法を挙げることができる。

【0022】被成形ガラスは、シランカップリング剤の水溶液又はアルコール溶液等に浸漬することで、ガラス表面に存在するシラノール基を不活性化することができる。シランカップリング剤とシラノール基との反応によりシラノール基の水素原子と置換して残る不活性基は、シランカップリング剤の種類により異なる。尚、シランカップリング剤の水溶液又はアルコール溶液等への浸漬後、好ましくは、水又はアルコール等により洗浄した後、表面を不活性化した被成形ガラスを加熱軟化し、成型型により加圧成形してガラス製品を作製する。ここで、加熱軟化及び加圧成形の方法及び条件は、従来の方法及び条件から、適宜選択することができる。例えば、加熱温度は300～700℃の範囲とし、加圧の圧力は、10～100Kgf/cm²の範囲とすることが適当である。

【0023】シランカップリング剤としては後述するように多種多様なものが存在する。但し、本発明の実施にあたっては、このシランカップリング剤を水溶液またはアルコール溶液とし、これに被成形ガラスを1～10分間程度浸漬した後、洗浄乾燥するというきわめて簡便な方法で、ガラス表面のシラノール基を不活性化させることができる。溶液中のシランカップリング剤の濃度は、0.01～5%、好ましくは0.1～1%の範囲とすることが適当である。0.01%よりも濃度が薄いと、不活性化されずに残留するシラノール基が多くなり、その影響により、繰り返し成形において型の寿命が低下する傾向がある。他方、5%を超える濃度では、以下のよう

* ルルクロルシランの希釈の程度等により異なるが、例えば、10～100℃で100～10分間とすることが適当である。トリアルキルクロルシランによりが表面の不活性化されたガラスは、次いで加熱軟化し、成型型により加圧成形する。この成形時の加熱条件及び加圧条件等は、被成形ガラスの種類により、従来の方法から適宜選択することができる。例えば、加熱温度は300～700℃の範囲とし、加圧の圧力は、10～100Kgf/cm²の範囲とすることが適当である。尚、トリアルキルクロルシランとガラス表面のシラノール基との反応を、トリメチルクロルシランの場合の例を以下に示す。

【0020】

【化2】

な不都合が生じることがある。即ち、実際のプレス成形では、これらガラス表面のシランカップリング剤由来の不活性基は熱分解され、不活性基に含まれていたSi原子はそのままガラス表面に酸素原子を介して固定され、その他の官能基は炭化水素ガスあるいは水素ガスとなってガラスと成型型の界面にトラップされ、ガラスと型の付着をさらに防止するという副次的な効果も有するものと思われる。しかしガラス表面に結合、吸着したシランカップリング剤の量が多すぎると、熱分解時に発生するこれらガスの量が多すぎて成形表面の面精度が低下したり、あるいはまたガラス最外層に形成されるSiO₂の量が増えて、本来のガラスの光学特性とは異なった層が形成されることになり、いずれの場合も成形ガラスの光学特性に悪影響を及ぼすことがある。このため特に光学用レンズのプレス成形においては、シランカップリング剤溶液の濃度を低く抑えることが好ましく、前記のように0.1～1%の範囲とすることが特に好ましい。光学特性が要求されない磁気記録媒体の基板では、これよりも高い濃度すなわち5%までの溶液が使用しても支障はない。しかし、5%を越えると成形表面精度が低下して、磁気記録媒体としての性能も低下する傾向がある。

【0024】シランカップリング剤としては多数の種類がすでに市販されている。しかし、分子量のあまりに大きいものは熱分解時に副生するガスの量が多くなり過ぎて悪影響が出るので、シランカップリング剤としては分子量300以下のものが適当である。そのようなシランカップリング剤の例としては、具体的には以下のようなものがある。但し、これらは、例示であって、本発明はこれらの制限されるものではない。ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキ

シシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン

【0025】本発明はこれまで述べてきたことから明らかなように、レンズ等のガラス製品の製造方法であり、非球面レンズを含む各種の光学レンズや磁気記録媒体の基板、さらにはプリズム等の光学用品等を本方法により作製することができる。尚、光学レンズやプリズム等は、前述のように表面処理した被成形ガラスを従来の方法により加熱軟化し、成型型により加圧成形して作製することができる。また、磁気記録媒体の基板の製造では、成型型として予め所定の形状を有する表面に加工された石英ガラス、各種耐熱合金、などの基材に各種材料の薄膜をコーティングしたものが利用することが好ましい。コーティング層の材料は幅広く選択できるが、その代表例としては、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 HfO_2 などの酸化物、 Si_3N_4 、 SiC 、および遷移金属、特に周期律表第4族および第5族の元素の窒化物、炭化物、ホウ化物などを挙げることができる。さらに、本発明により形成される溝付きの円板状ガラス基材は、さらにその上に、公知の下地層、場合によっては中間層、潤滑層を形成することにより、いわゆるハードディスク装置として知られる磁気記録装置の高密度媒体を作製することができる。

【0026】以下実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例

実施例1、比較例1

低分散高屈折率の光学用バリウム含有ホウケイ酸ガラスの一種であるSK-5ガラスプリフォーム（直径約15

mmの略球状のガラス）を80℃でトリメチルクロシラン蒸気中に10分間晒し、表面のシラノール基を不活性化させたガラスプリフォームを用意した（実施例1）。また比較のため、未処理のガラスプリフォームも用意した（比較例1）。これらガラスプリフォームを、特開平3-12331号に記載の酸化ジルコニウムを分散させた酸化クロム焼結体からなる成型型を用い、次の条件でレンズとして繰り返し成形し、直径約2.3mm、厚さ約5mmのレンズを成形した。

成形条件：

成形温度 650℃

成形圧力 10MPa

加圧時間 20秒

雰囲気 窒素

実施例1のガラスプリフォームを用いた場合には、2万回を越す繰り返し成形後も型表面の荒れは認められなかった。これに対し比較例1のガラスプリフォームを用いた場合には、第1回目のプレスでガラスが成型型に付着し、ガラスを剥がした後の成型型表面は成型型を構成する焼結体粒子の脱落による型の表面荒れが発生し、成形不能であった。

【0027】実施例2～6、比較例2～3

表1に示す各濃度のビニルトリメトキシシランのエタノール溶液を調製した。この溶液にSK-5ガラスのプリフォームを5分間浸漬し、アルコール洗浄した後、乾燥して、表面を不活性化したガラスプリフォームを作製した。成型型として実施例1と同じもの（実施例2～5、比較例2～3）および酸化アルミニウム焼結体からなるもの（実施例6）を用い、実施例1と同条件でプレス成形した。その結果、実施例2～6では繰り返し2万回以上の成形が可能であった。成形されたガラスプリフォームの表面荒さ（ R_{max} ）は実施例2～4および6では0.008 μm 以下、実施例5で0.01～0.012 μm であった。これに対し比較例2では3回のプレスでガラスが型に部分付着した。また比較例3ではガラスが型に付着することなく2万回以上の成形が可能であったが、成形ガラス表面荒さが0.02～0.03 μm と大きく、光学性能が満足できるものではなかった。

【0028】

【表1】

試験番号	ビニルトリメトキシシラン濃度	成 形 型
実施例 2	0. 0 1	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$
実施例 3	0. 1	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$
実施例 4	1	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$
実施例 5	5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$
実施例 6	1	Al_2O_3
比較例 2	0. 0 0 5	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$
比較例 3	8	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$

【0029】実施例7～10

ビニルトリクロロシラン（実施例7）、ビニルトリエトキシシラン（実施例8）、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン（実施例9）、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（実施例10）の1%エタノール溶液を調製した。これらの溶液にSK-5ガラスのプリフォームをそれぞれ5分間浸漬し、アルコール洗浄した後、乾燥して、表面を不活性化した4種類のガラスプリフォームを作製した。成形型として実施例1と同じものを用い、実施例1と条件でプレス成形した。いずれの場合も繰り返し2万回以上の成形が可能で、成形されたガラスの表面荒さ（ R_{\max} ）は0.008 μm 以下であった。

【0030】実施例11、比較例4

平坦度5 μm 、表面荒さ（ R_{\max} ）0.1 μm に平面加工、研磨した直径2.5インチ（63.5mm）、厚さ10mmの金属クロム円板に、幅1.4 μm 、高さ0.2 μm の溝をピッチ2 μm で同心円状にエッチングで形成した。これを空气中650℃で30分間加熱処理して、表面に酸化クロムの膜を形成し、成形型とした。表面荒さ（ R_{\max} ）0.05 μm に研磨加工したアルミノシリケート系ガラスの円板（直径2.5インチ、厚さ1mm）被成形ガラス（プリフォーム）をビニルトリメトキシシランの0.5%アルコール溶液に5分間浸漬し、アルコール洗浄した後、乾燥して表面を不活性化した（実施例11）。比較としてシランカップリング剤で処理しないガラス円板（比較例4）も準備した。酸化クロム膜を有する成形型を窒化ケイ素焼結体でバックアッ

プ（窒化ケイ素を台として）し、前記ガラス円板を次の条件でプレス成形した。

成形条件：

成形温度 850℃

成形圧力 20MPa

加圧時間 20秒

雰囲気 窒素

【0031】表面を不活性化したガラスを成形した実施例11では繰り返し2万回以上の成形後も成形型の表面荒れやガラスの付着は認められなかった。また繰り返し数2万回の時に成形されたガラス表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、ガラス表面の全面にわたって、直径2.5インチ、厚さ約1mmの円板上に、幅0.6 μm 、深さ0.2 μm の溝が2 μm のピッチで形成され、欠けや深さ不良などの欠陥の無いことが確認された。一方表面を不活性化していないガラスを用いた比較例4では、成形3回目で型とガラスの全面付着が発生し、また成形されたガラスも、第1回目の成形のものから表面に微細な欠けが発生していた。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、従来用いられている成形型を用いてガラス製品をプレス成形する場合、成形型の寿命を従来より長くすることができる。特に、高屈折率低分散という優れた光学特性を有する成形温度600℃以上のバリウム含有ホウケイ酸ガラスのレンズや、微細な溝加工を要するディスクリット・トラック方式の磁気記録媒体のガラス基板のプレス成形においても、成形型の寿命を飛躍的に延ばすことが可能になる。